

Received: March 28, 1990; accepted: February 25, 1991

SYSTEMES PYRIDINE (METHYLPYRIDINES) - HF - H<sub>2</sub>O

I - ENTHALPIES DE DISSOLUTION DE LA PYRIDINE ET DES METHYL (2 et 3)  
PYRIDINES DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE FLUORHYDRIQUE

J. THOUREY ET R. REMI

Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au C N R.S. sous le N° 116,  
Institut National des Sciences Appliquées de Lyon 20, avenue A. Einstein,  
69621 Villeurbanne Cedex (France)

SUMMARY

Enthalpies of solution of pyridine and 2 and 3 methyl-pyridines in aqueous solutions of hydrofluoric acid have been measured by reaction calorimetry for a range of acid concentration from 0,1 to 28 molar. Enthalpies of formation of pyridinium fluorides have been calculated.

RESUME

Les enthalpies de dissolution de la pyridine et des méthyl(2 et 3) pyridines dans les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique ont été mesurées par calorimétrie de réaction pour le domaine de concentration en acide de 0,1 à 28 molaire. Les enthalpies de formation des fluorures de pyridinium ont été calculées.

## INTRODUCTION

Lors de travaux antérieurs, nous nous sommes intéressés aux systèmes HF/NH<sub>3</sub> [1] et NH<sub>4</sub>F/HF/H<sub>2</sub>O [2][3]. Afin de mieux appréhender les phénomènes d'interactions au sein de ces solutions, il nous est apparu nécessaire d'étudier d'autres systèmes HF/H<sub>2</sub>O/base azotée. La préparation et l'étude du pentafluorotellurate de pyridinium [4] rendaient en outre indispensable l'investigation des solutions de pyridine dans l'acide fluorhydrique.

## CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les enthalpies de dissolution ont été déterminées à l'aide d'un calorimètre LKB 8700 [5]. Les dissolutions dans l'eau ont été réalisées grâce à une cellule de verre de 100 cm<sup>3</sup>, les réactions dans l'acide fluorhydrique ont été effectuées dans une cellule en PTFE mise au point au laboratoire et déjà décrite [6].

L'acide fluorhydrique est un produit Prolabo pour analyses, la pyridine et les méthylpyridines sont des produits Merck pour analyse. Les pyridines ont d'abord été séchées sur potasse, puis distillées et stockées sur tamis moléculaires.

Toutes les dissolutions ont été réalisées à 298 K avec des masses de pyridine de 50 à 100 mg. Pour chaque concentration en acide, 10 essais ont été réalisés.

## RESULTATS

Les enthalpies de dissolution dans l'eau déterminées expérimentalement ainsi que les valeurs de la littérature sont données en J.mol<sup>-1</sup> dans le tableau I suivant pour la pyridine et les méthyl (2 ou 3) pyridines.

Nos résultats apparaissent sensiblement différents de ceux donnés dans la littérature. Il faut toutefois remarquer que les mesures que nous avons réalisées sont des déterminations directes de l'enthalpie de dissolution alors que les valeurs de la littérature ont été obtenues par extrapolation des courbes d'enthalpie de mélange.

TABLEAU I

Enthalpies de dissolution des pyridines dans l'eau ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

	Nos résultats [Py]= $10^{-2}$ mol/l	Littérature [7]	Littérature [8]
Pyridine	- 9360 $\pm$ 44	- 8368 $\pm$ 711	-
Méthyl-2 pyridine	- 11359 $\pm$ 206	- 10125 $\pm$ 460	- 10300 $\pm$ 500
Méthyl-3 pyridine	- 9469 $\pm$ 115	- 7824 $\pm$ 795	- 7070 $\pm$ 300

Les enthalpies de dissolution dans l'acide fluorhydrique à différentes concentrations en acide sont données dans le tableau II en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour chacune des pyridines.

TABLEAU II

Enthalpies de dissolution ( $\Delta H_{\text{diss}}$ ) des pyridines dans l'acide fluorhydrique en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 

HF mol/l	Pyridine $10^{-2}$ mol/l	Méthyl-2 pyridine $10^{-2}$ mol/l	Méthyl-3 pyridine $10^{-2}$ mol/l
0,1	-38,39 $\pm$ 0,05	-42,59 $\pm$ 0,05	-42,71 $\pm$ 0,05
0,2	-38,52 $\pm$ 0,05	-43,20 $\pm$ 0,05	-40,02 $\pm$ 0,05
0,5	-34,62 $\pm$ 0,05	-40,47 $\pm$ 0,05	-38,60 $\pm$ 0,05
1,0	-33,98 $\pm$ 0,05	-40,00 $\pm$ 0,05	-37,32 $\pm$ 0,05
2,0	-34,49 $\pm$ 0,05	-40,01 $\pm$ 0,05	-35,40 $\pm$ 0,05
4,2	-34,58 $\pm$ 0,05	-40,04 $\pm$ 0,05	-35,82 $\pm$ 0,05
8,3	-34,66 $\pm$ 0,05	-41,07 $\pm$ 0,05	-36,43 $\pm$ 0,05
10	-35,41 $\pm$ 0,05	-41,58 $\pm$ 0,05	-36,96 $\pm$ 0,05
15	-40,50 $\pm$ 0,05	-45,11 $\pm$ 0,05	-42,18 $\pm$ 0,05
22,6	-51,35 $\pm$ 0,05	-54,19 $\pm$ 0,05	-49,68 $\pm$ 0,05
27,84	-55,23 $\pm$ 0,05	-56,96 $\pm$ 0,05	-56,89 $\pm$ 0,05

Les courbes correspondant à ces valeurs expérimentales sont représentées par la figure 1.

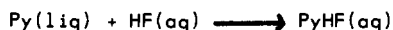
Nous constatons que le caractère exothermique de la dissolution augmente dans l'ordre pyridine ; méthyl-3 pyridine ; méthyl-2 pyridine, ce qui peut être comparé à l'évolution du  $pK_B$  des trois composés qui prend pour valeurs, respectivement : 5,30 ; 5,63 ; 5,96 [9].

#### ENTHALPIE DE FORMATION DES FLUORURES DE PYRIDINIUM

Dans les calculs qui suivent, les enthalpies de formation standard sont notées  $\Delta fH^\circ$ .

Grâce aux enthalpies de dissolution des pyridines dans l'acide fluorhydrique, il est possible de déterminer les enthalpies de formation des fluorures de pyridinium en solution fluorhydrique.

En effet, la dissolution des pyridines peut être assimilée à la réaction suivante :



Cette réaction est accompagnée d'une variation d'enthalpie  $\Delta H_R$ .

L'enthalpie mesurée expérimentalement lors de la dissolution des pyridines dans l'acide fluorhydrique, notée  $\Delta H_{\text{diss}}$ , est la somme de deux effets thermiques : la chaleur de réaction  $\Delta H_R$  et l'enthalpie de dilution,  $\Delta H_{\text{dil}}$ , de l'acide fluorhydrique par consommation de HF :

$$\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_R + \Delta H_{\text{dil}}$$

L'enthalpie de dilution peut être aisément calculée par la méthode que nous avons déjà décrite [10].

Si  $x$  représente le nombre de moles d'eau par mole de HF à l'état initial, l'enthalpie de dilution de la solution par consommation de HF s'exprime par la relation  $\Delta H_{\text{dil}} = hx$ ,  $h$  représentant l'enthalpie différentielle de mélange de l'acide fluorhydrique au voisinage de la concentration considérée. Dans le tableau III suivant, nous donnons les valeurs de  $x$ ,  $\Delta fH^\circ \text{HF}(\text{aq})$ ,  $h$  et  $\Delta H_{\text{dil}}$  en fonction de la concentration en HF. Les enthalpies reportées dans ce tableau ont été calculées à partir des données de G.K. JOHNSON et al. [11].

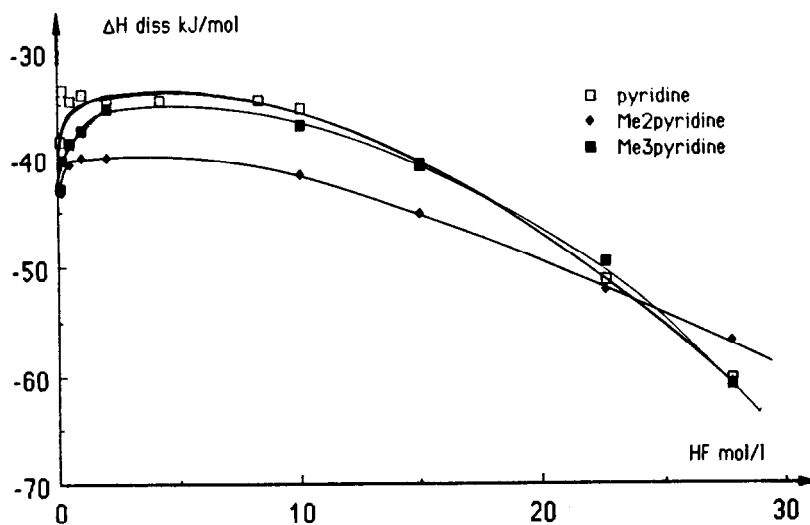


Fig. 1. Enthalpies de dissolution dans HF.

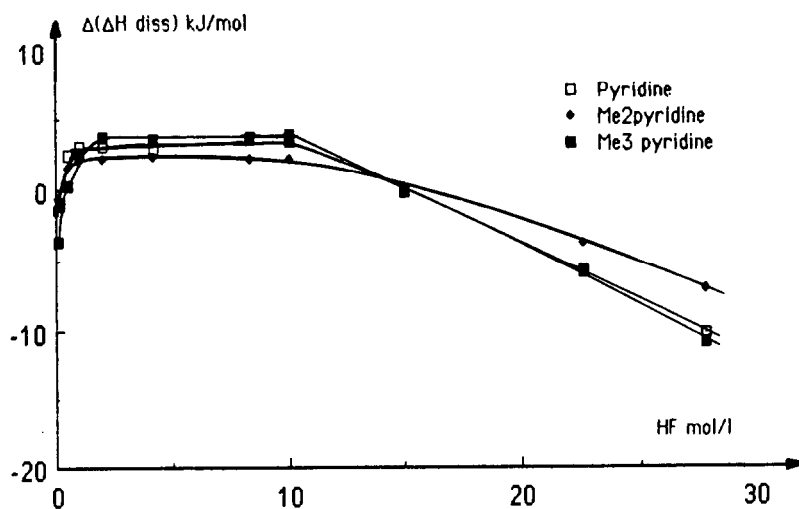


Fig. 2.  $\delta(\Delta H_{\text{diss}})$  en fonction de HF.

L'enthalpie de formation des fluorures de pyridinium peut donc être calculée à partir de ces valeurs grâce à la relation :

$$\Delta fH^\circ \text{PyHF}(\text{aq}) = \Delta fH^\circ \text{Py}(\text{l}) + \Delta fH^\circ \text{HF}(\text{aq}) + \Delta H_{\text{diss}} - \Delta H_{\text{dil}}$$

Les valeurs correspondantes ainsi obtenues pour la pyridine, la méthyl-2 pyridine et la méthyl-3 pyridine sont données dans le tableau IV.

TABLEAU III

[HF] mol/l	x H <sub>2</sub> O	$\Delta fH^\circ \text{HF}_{\text{aq}}$ kJ/mol	h J/mol	$\Delta H_{\text{dil}}$ J/mol
0,1	550	- 322,741	- 0,75	- 412,50
0,2	275	- 322,489	- 1,00	- 277,75
0,5	110	- 322,358	- 0,84	- 92,40
1	55	- 322,308	- 1,67	- 91,85
2	23,5	- 322,201	- 5,86	- 137,71
4,2	14	- 322,108	-19,25	- 269,50
8,3	5,9	- 321,878	-138,07	- 814,61
10	4,7	- 321,487	-221,75	-1042,23
15	2,9	- 320,975	-669,44	-1941,38
22,6	1,7	- 319,758	-3430,9	-5832,53
27,84	1,2	- 318,561	-3430,9	-4117,08

Les enthalpies de formation des diverses pyridines données par la littérature [12] sont les suivantes :

$$\Delta fH^\circ \text{Py}(\text{l}) = + 100,2 \pm 0,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta fH^\circ \text{Me2Py}(\text{l}) = + 56,7 \pm 0,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta fH^\circ \text{Me3Py}(\text{l}) = + 61,9 \pm 0,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

TABLEAU IV

Enthalpies de formation des fluorures de pyridinium aqueux  
 $\Delta fH^\circ \text{PyHF}$  en kJ/mol

[HF] mol/l	Pyridine	Méthyl-2 pyridine	Méthyl-3 pyridine
0.1	-260.5	-308.2	-303.1
0.2	-260.5	-308.7	-300.5
0.5	-256.7	-306	-299
1	-256	-305.5	-297.6
2	-256.3	-305.4	-295.6
4.2	-256.2	-305.2	-295.8
8.3	-255.5	-305.4	-295.6
10	-255.7	-305.3	-295.5
15	-259.3	-307.5	-299.3
22.6	-265	-311.4	-301.7
27.84	-269.5	-314.7	-309.4

Les valeurs obtenues pour les différentes concentrations en acide fluorhydrique conduisent aux valeurs moyennes suivantes pour les enthalpies de formation des fluorures de pyridinium en solution fluorhydrique :

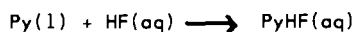
$$\Delta fH^\circ \text{PyHF}(\text{aq}) = -259 \pm 4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta fH^\circ \text{Me}_2\text{PyHF}(\text{aq}) = -308 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta fH^\circ \text{Me}_3\text{PyHF}(\text{aq}) = -299 \pm 5.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## CONCLUSIONS

Si nous considérons la réaction générale :



L'acide fluorhydrique étant considéré dans un état hypothétique totalement non dissocié noté HF(aq) nous pouvons calculer une enthalpie de réaction dans HF non dissocié pour chaque pyridine. Nous obtenons respectivement :

$\Delta H_R = -39,32$  kJ pour la pyridine

$\Delta H_R = -44,22$  kJ pour la méthyl 2 pyridine

$\Delta H_R = -41,22$  kJ pour la méthyl 3 pyridine

avec  $\Delta fH^\circ HF(\infty) = -320,08$  kJ.mol<sup>-1</sup> [13]

Ces enthalpies de réaction hypothétiques peuvent être exprimées par la relation suivante (9) :

$$\Delta H_R = \Delta fH^\circ(PyHF) - \Delta fH^\circ Py(l) - \Delta fH^\circ HF(\infty) + \Delta H_{diss}(\infty)$$

$\Delta fH^\circ(PyHF)$  représentant l'enthalpie de formation du fluorure de pyridinium dans son état standard et  $\Delta H_{diss}$  son enthalpie de dissolution dans le milieu considéré.

$$\begin{aligned} \text{Par ailleurs } \Delta H_R &= \Delta fH^\circ(PyHF) - \Delta fH^\circ Py(l) - \Delta fH^\circ HF(i) \\ &\quad + \Delta H_{diss}(i) + \Delta H_{dil} \end{aligned}$$

L'indice i symbolisant les différentes concentrations en HF, donc

$$\Delta H_R = \Delta H_R' - \Delta fH^\circ HF(i) + \Delta fH^\circ HF(\infty) + \Delta H_{diss}(i) - \Delta H_{diss}(\infty) + \Delta H_{dil}$$

$$\Delta H_R = \Delta H_R' - \delta(\Delta fH HF) + \delta(\Delta H_{diss}) + \Delta H_{dil}$$

avec  $\delta(\Delta fH HF) = \Delta fH^\circ HF(i) - \Delta fH^\circ HF(\infty)$

$$\delta(\Delta H_{diss}) = \Delta H_{diss}(i) - \Delta H_{diss}(\infty)$$

A partir de ces grandeurs, il est possible de calculer les valeurs de ( $\Delta H_{diss}$ ) pour chaque concentration en HF.

$$(\Delta H_{diss}) = \Delta H_R - \Delta H_R' + \delta(\Delta fH HF) - \Delta H_{dil}$$

Les valeurs correspondant à ces différentes grandeurs sont données dans le tableau V ci-après en kJ.mol<sup>-1</sup>.

Les enthalpies de dilution de HF ( $\Delta H_{dil}$ ) sont données dans le tableau III.

Les courbes traduisant la variation de ( $\Delta H_{diss}$ ) sont représentées par la figure (2).

Les trois courbes ont des allures comparables, en particulier celles traduisant le comportement de la pyridine et de la méthyl-2 pyridine sont pratiquement confondues.



TABLEAU V

HF mol/l	$(\Delta fH_{HF})$	Pyridine		Méthyl-2 pyridine		Méthyl-3 pyridine	
		$\Delta H_R - \Delta H_{R'}$	$(\Delta H_{diss})$	$\Delta H_R - \Delta H_{R'}$	$(\Delta H_{diss})$	$\Delta H_R - \Delta H_{R'}$	$(\Delta H_{diss})$
0,1	-2,66	0,93	- 1,32	1,63	-0,62	- 1,09	- 3,74
0,2	-2,41	0,8	- 0,83	1,02	-1,11	+ 1,02	- 1,11
0,5	-2,28	4,7	+ 2,49	3,75	1,56	2,62	0,43
1	-2,23	4,84	+ 3,19	4,22	2,08	3,9	2,59
2	-2,12	4,83	+ 3,14	4,21	2,23	5,82	3,84
4,2	-2,03	4,74	+ 3,0	4,18	2,42	5,4	3,64
8,3	-1,8	4,64	+ 3,65	3,15	2,17	4,79	3,80
10	-1,41	3,91	+ 3,54	2,64	2,27	4,26	3,89
15	-0,88	- 1,18	- 0,13	- 0,89	+0,17	- 0,96	0,1
22,6	+0,32	-12,03	- 5,88	- 9,97	-3,82	- 8,46	- 5,7
27,84	+1,52	-15,9	-10,26	-12,74	-7,1	-15,67	-10,03

Ces courbes comportent trois parties :

- pour les concentrations en HF inférieures à 2 moles par litre environ, l'enthalpie de dissolution augmente rapidement,
- pour les concentrations comprises entre 2 et 10 moles par litre, l'enthalpie de dissolution reste sensiblement constante,
- pour les concentrations supérieures à 10 moles par litre, l'enthalpie de dissolution diminue linéairement avec la concentration.

Pour les concentrations élevées en acide fluorhydrique, le comportement des fluorures de pyridinium semble comparable à celui des fluorures d'ammonium [2] et des fluorures alcalins [14]. Toutefois, pour les concentrations inférieures à 10 moles par litre, les phénomènes semblent différents, en particulier, il n'existe pas de zone de concentration où la dissolution des fluorures alcalins ou d'ammonium se déroule avec une enthalpie constante. Qualitativement, ce comportement peut être interprété de la façon suivante : aux faibles concentrations en acide, l'introduction du fluorure de pyridinium dans le milieu fait évoluer l'équilibre de dissociation de HF, à partir d'une concentration de 2 moles par litre en HF, la concentration en fluorures libres  $F^-$  étant pratiquement constante, la présence du fluorure de pyridinium n'influe plus sur cet équilibre et

l'enthalpie de dissolution reste constante. Au-delà de 10 moles par litre en HF, il y a lieu d'envisager d'autres phénomènes, en particulier il est possible que dans cette zone riche en HF il y ait formation de composés du type PyHF, nHF.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.CARRE, J.THOUREY et G.PERACHON, *J. Fluorine Chem.*, 26 (1984) 215.
- 2 S.BENDAOU, J.THOUREY et G.PERACHON, *J. Fluorine Chem.*, 25 (1984) 123
- 3 S.BENDAOU, J.THOUREY et G.PERACHON, *J. Fluorine Chem.*, 25 (1984) 133
- 4 J.THOUREY et G.PERACHON, *J. Fluorine Chem.*, 36 (1987) 421.
- 5 S.SUNNER et I.WADSO, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1969) 97.
- 6 P.GERMAIN, G.PERACHON et J.THOUREY, *J. Fluorine Chem.*, 11 (1978) 555.
- 7 R.J.L.ANDON, J.D.COX et E.F.G.HERINGTON, *J. Chem. Soc.*, (1954) 3188.
- 8 M.WOYCICKA et Z.KURTYKA, *Bull. Acad. Pol. Sc.* 13 (1965) 469.
- 9 J.J.CHRISTENSEN, D.E.SMITH, M.D.SLADE et R.M.IZATT, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 35.
- 10 G.PERACHON, J.THOUREY et D.MATHURIN, *Thermochim. Acta*, 18 (1977) 229.
- 11 G.K.JOHNSON, P.N.SMITH et W.H.HUBBARD, *J. Chem. Therm.*, 5 (1973) 793.
- 12 J.B.PEDLEY, R.D.NAYLOR et S.P.KIRBY, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, seconde édition, CHAPMAN et HALL, 1986.
- 13 *J. Phys. Chem. réf. Data* 11 (1982) suppl. 2.
- 14 P.GERMAIN, G.PERACHON et J.THOUREY, *J. Fluorine Chem.*, 13 (1979) 141.